Aula

9

GRUPO DOS HALOGÊNIOS (GRUPO 17) E GRUPO DOS GASES NOBRES (GRUPO 18)

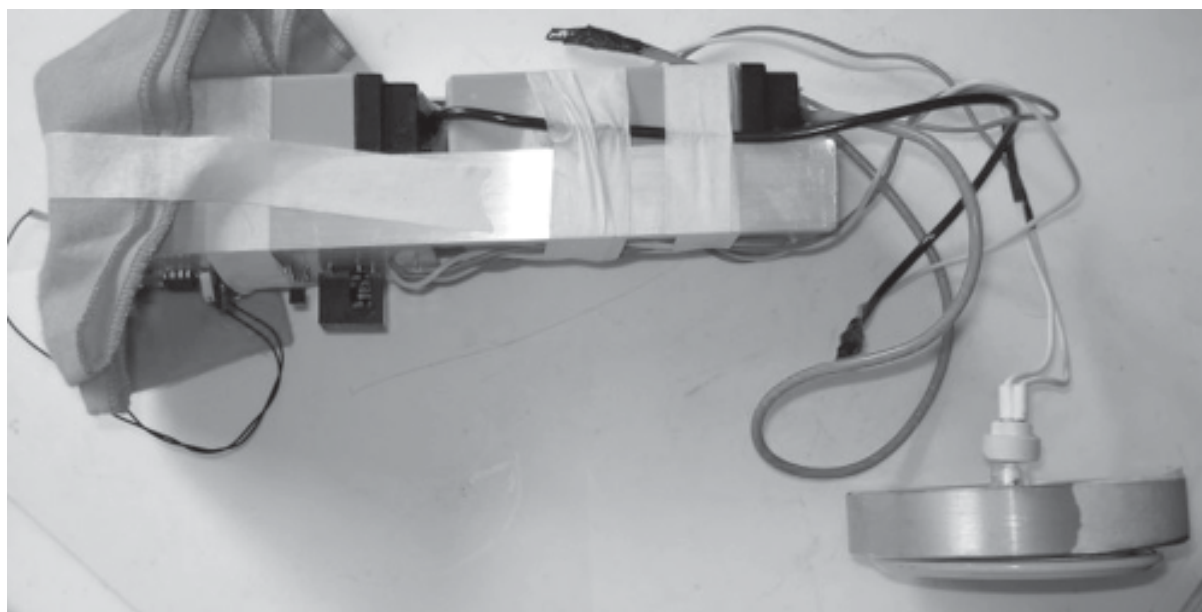
META

Identificar as propriedades dos elementos dos grupos 17 e 18 da tabela periódica e de seus compostos.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
reconhecer as propriedades dos elementos dos grupos dos halogênios e gases nobres;
obtenção do cloro, bromo e iodo;
estudar as propriedades químicas dos halogênios obtidos; e
testar a solubilidade dos halogênios.

PRÉ-REQUISITOS

Conhecimentos acerca de estrutura atômica e configuração eletrônica;
propriedades periódicas dos elementos.

Lâmpada de halogênio http://lh3.ggpht.com)

INTRODUÇÃO

Chegamos enfim aos dois últimos grupos do bloco *p* e encerraremos a química descritiva e experimental dos elemenos dos blocos *s* e *p*, foco do nosso estudo nessa disciplina.

As propriedades especiais dos halogênios (Grupo 17/VII), podem ser explicadas pelas configurações eletrônicas de valência, $ns^2 np^5$, que precisam somente de mais um elétron para alcançar a configuração de camada completa. Como uma conseguência das eletronegatividades elevadas e da abundância dos halogênios mais leves, seus compostos são importantes em praticamente todas as áreas da química.

Os elementos do grupo 18/VIII da tabela periódica ganharam e perderam vários nomes coletivos ao longo dos anos, à medida que aspectos importantes de suas propriedades foram sendo identificados e contestados. Assim, eles foram chamados de *gases nobres e gases inertes*; atualmente são chamados de gases nobres. O primeiro nome não é apropriado, porque o argônio não é raro (ele é mais abundante do que o CO_2 na atmosfera). O segundo tornou-se inadequado desde a descoberta dos compostos com xenônio, como o XeF_4 e XeF_6. O título gases nobres é agora aceito porque ele transmite o sentido de baixa mas significativa reatividade. A gama de compostos dos gases nobres é muito menos extensa do que a dos halogênios, mas há muitas similiaridades entre os dois grupos nas estruturas e seus compostos.

Lanterna(Fonte: http://lh5.ggpht.com).

Os halogênios, os elementos do Grupo 17/VII, estão entre os elementos não-metálicos mais reativos; e os gases nobres, seus vizinhos no Grupo 18/VIII, são os menos reativos (Figura 1). Apesar desse contraste, há semelhanças entre os dois grupos, particularmente nas estruturas de seus compostos. Os dois grupos também estão relacionados no sentido de que os primeiros compostos de xenônio a serem preparados foram os fluoretos e estes são os materiais de partida mais comuns para outros compostos de gases nobres.

As propriedades atômicas dos halogênios e dos gases nobres, incluem suas energias de ionizações elevadas e (para halogênios) suas eletronegatividades e afinidades eletrônicas elevadas. Os halogênios possuem afinidades eletrônicas elevadas porque o elétron que chega pode ocupar um orbital de um camada de valência incompleta e experimenta uma forte atração nuclear: lembre que o Z_{ef} aumenta progressivamente ao longo do período. Os gases nobres possuem afinidades eletrônicas negativas porque suas camadas de valência são completas e um elétron que chegue ocupará um orbital em uma nova camada.

Figura 1: Elementos dos grupos dos halogênios (Grupo 17/VII) e do grupo dos gases nobres (Grupo 18/VIII) (Fonte: Bibliografia 2).

PROPRIEDADES DOS ELEMENTOS DO GRUPO 17/VII

O nome "**halogênio**" vem do grego e significa *formador de sal*. Todos os elementos desse grupo reagem diretamente com os metais formando sais, e também são muito reativos frente a não-metais; sendo o flúor o mais reativo.

Todos os elementos do grupo 17 possuem sete elétrons no nível eletrônico mais externo. A configuração eletrônica $ns^2\ np^5$ indica que eles tem um elétron *p* a menos que o gás nobre mais próximo. Assim, os átomos desses elementos completam seu octeto ganhando um elétron (isto é, através da formação de íons X^- e de ligações iônicas), ou então compartilhando um elétron com outro átomo (ou seja, formando uma ligação covalente). Seus compostos com metais são iônicos, enquanto que os compostos com os não-metais são covalentes.

Já vimos, quando discutimos os grupos anteriores do bloco *p*, que o elemento no topo de cada grupo possui estruturas e propriedades muito diferentes daqueles de seus congêneres mais pesados. As anomalias são muito menos evidentes no caso dos halogênios e a principal diferença é que o flúor possui uma afinidade eletrônica menor do que a do cloro. Intuitivamente, essa característica parece estar em conflito com a eletronegatividade elevada do flúor, mas ela deriva da *repulsão elétron-elétron* maior no átomo de flúor compacto (menor raio) quando comparada com o átomo de Cl maior.

Apesar dessa diferença na afinidade eletrônica, as entalpias de formação de fluoretos metálicos geralmente são muito maiores do que aquelas dos cloretos metálicos. A explicação é que a baixa afinidade eletrônica do flúor é mais do que compensada pela *entalpias de rede elevadas* dos compostos iônicos contendo o íon F^- pequeno (Figura 2) e pelas forças das ligações nas espécies covalentes.

Como o flúor é o mais eletronegativo de todos os elementos, ele nunca é encontrado em um estado de oxidação positivo (exceto na espécie transiente em fase gasosa F_2^+). Com a possível exceção do astato, os outros halogênios ocorrem com número de oxidação entre -1 e +7. A carência de informação química dos astato deriva da sua falta de isótopos estáveis e do tempo de vida relativamente curto (8,3 h) de seu isótopo de vida mais longa. Por causa desse tempo de vida curto, as soluções de astato são intensamente radioativas e podem ser estudadas somente em alta diluição. O astato parece existir como o ânion At^-; nenhuma evidência foi obtida para o At(VII).

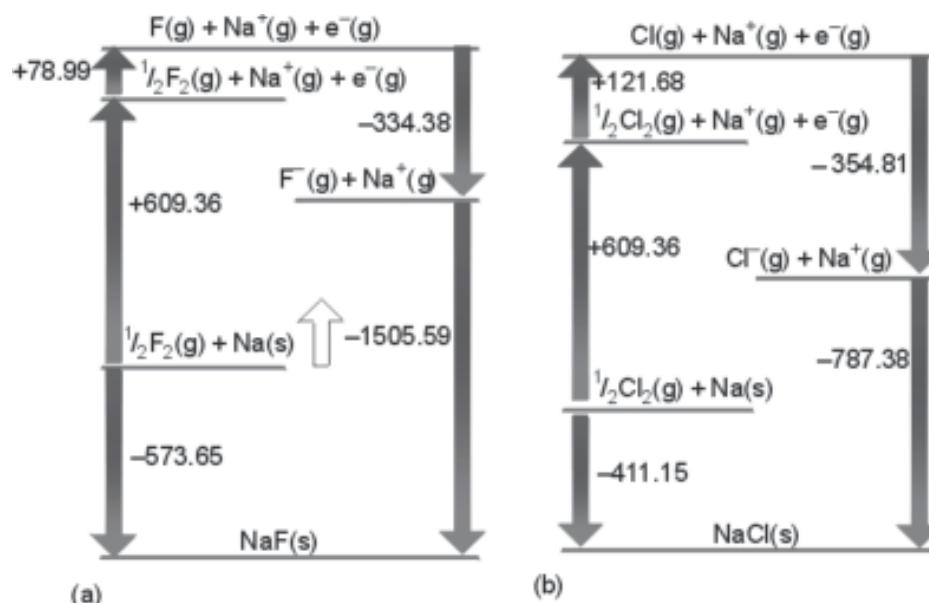



Figura 2: Ciclos termoquímicos (também conhecido como ciclo de Born-Haber) para (a) fluoreto de sódio e (b) cloreto de sódio (valores em kJ/mol) (Fonte: Bibliografia 2).

O flúor é um agente oxidante extremamente forte. Essa propriedade combinada com seu pequeno tamanho faz com que os elementos aos quais ele está ligado alcancem seus estados de oxidação mais elevados. Os exemplos incluem IF_7, PtF_6, SF_6 e muitos hexafluoretos, BiF_5, AgF_2 e outros.

PROPRIEDADES DOS ELEMENTOS DO GRUPO 18/VIII

Os elementos do grupo 18/VIII, os gases nobres, recebem esse nome devido a sua reatividade muito baixa. Experiências com esses gases e, mais tarde, a identificação de suas configurações eletrônicas de camada completa ($ns^2\ np^6$) criou a crença de que esses elementos eram quimicamente inertes. De fato, nenhum composto dos gases nobres era conhecido até 1962. Naquele ano, o químico inglês Neil Barlett sintetizou o primeiro composto de gás nobre, o hexafluoroplatinato de xenônio, $XePtF_6$. Ele fez reagir xenônio com hexafluoreto de platina. Logo depois, químicos do Laboratório Nacional de Argonne, Estados Unidos, fabricaram o tetrafluoreto de xenônio, XeF_4, a partir de uma mistura de xenônio e flúor a alta temperatura (Figura 3).

Portanto, o gás nobre com propriedades químicas mais extensas é o xenônio. Os números de oxidação diferentes de zero mais importantes do xenônio são +2, +4, e +6 e compostos com ligações Xe-F, Xe-O, Xe-N e Xe-C são conhecidos. As propriedades químicas do vizinho mais leve do xenônio, o kriptônio, são muito mais limitadas. O estudo da química do

radônio, da mesma forma que com o astato, é inibida pela radioatividade elevada do elemento.

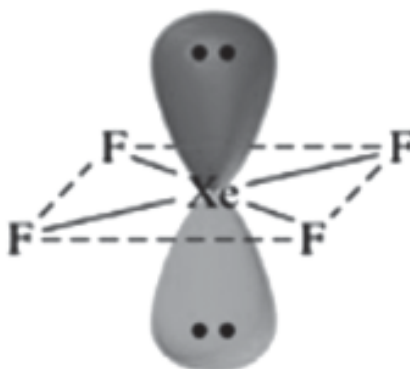



Figura 3: Molécula de XeF_4 que apresenta uma geometria quadrado planar.

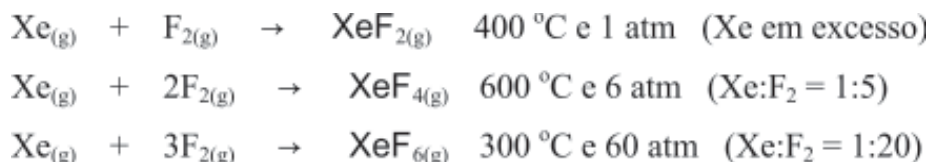
A configuração eletrônica de camada completa é muito estável e está relacionada com a baixa reatividade desses elementos. Esses átomos apresentam uma afinidade eletrônica igual a zero (ou ligeiramente negativa), e energias de ionização muito elevadas – maiores que as de qualquer outro elemento. Em condições normais, os átomos dos gases nobres apresentam pouca tendência de perder ou receber elétrons. Por isso apresentam uma pequena tendência de formar ligações e ocorrem na forma de átomos isolados.

A reatividade dos gases nobres tem sido investigada esporadicamente desde as suas descobertas. A motivação de Bartlett para o estudo do xenônio foi baseada nas observações de que o PtF_6 pode oxidar o O_2 para formar um sólido, e de que a energia de ionização do xenônio é similar àquele do oxigênio molecular. Realmente, a reação de xenônio com PtF_6 forma um sólido, mas a reação é complexa e a formulação completa do produto (ou produtos) não é clara.

Os fluoretos de xenônio são sintetizados pela reação direta dos elementos. As condições sintéticas nas equações seguintes mostram a formação dos haletos superiores é favorecida por uma proporção maior de flúor e uma elevada pressão total:

$$Xe_{(g)} + F_{2(g)} \rightarrow XeF_{2(g)} \quad 400\ ^{o}C \text{ e } 1 \text{ atm} \quad (\text{Xe em excesso})$$

$$Xe_{(g)} + 2F_{2(g)} \rightarrow XeF_{4(g)} \quad 600\ ^{o}C \text{ e } 6 \text{ atm} \quad (Xe{:}F_2 = 1{:}5)$$

$$Xe_{(g)} + 3F_{2(g)} \rightarrow XeF_{6(g)} \quad 300\ ^{o}C \text{ e } 60 \text{ atm} \quad (Xe{:}F_2 = 1{:}20)$$

PROPRIEDADES DOS COMPOSTOS DI-HALOGÊNIOS

Os elementos que formam o grupo 17 precisam somente de mais um elétron para alcançar a configuração de camada completa. Para comple-

tar o octeto de elétrons de valência no estado elementar, todos os halogênios usam dois átomos para formar moléculas diatômicas, como F_2, Cl_2, Br_2 e I_2 e são coloridos. As cores decorrem da absorção de luz quando um elétron do estado fundamental é promovido para um estado de maior energia. Descrevemos abaixo algumas das propriedades desses gases.

O cloro (Cl_2) é um gás perigoso, de cor verde-amarelada, aproximadamente 2,5 vezes mais pesado que o ar. Tem cheiro característico extremamente forte, irritante e sufocante. É principalmente agressivo em relação às mucosas nasais, da garganta e das vias respiratorias provocando ainda graves irritações da vista. Não é inflamável, nem explosivo, podendo, no entanto, suportar combustão de outras substâncias.

Primeiros socorros - se os olhos forem atingidos lavar com água abundantemente pelo menos durante 15 minutos. Se houver inalação de vapores, remover a vítima da área contaminada e deixá-la em repouso. No caso de muita tosse, cheirar um pouco de álcool etílico.

O bromo (Br_2) é um líquido denso, vermelho-escuro, que emite fortes vapores com coloração marrom-avermelhada. É uma substância de acentuado caráter tóxico, tanto sob a forma de vapor, quanto sob a forma líquida. Como é fortemente oxidante produz queimaduras gravíssimas. Mantenha, próximo ao local da experiência, um frasco de NH_4OH concentrado. Em caso de desprendimento de vapores de Br_2, abra o frasco de hidróxido de amônio, a fim de que os vapores de NH_3 reajam com os vapores de Br_2, produzindo fumaças esbranquiçadas. Em caso de contato com a pele, lave longamente com água e aplique uma solução diluída de tiossulfato de sódio.

O iodo (I_2) é um sólido cinza que sublima facilmente. Seus vapores apresentam coloração víioleta intensa, têm odor irritante, sendo também corrosivo.

O I_2 sólido cristaliza na forma de escamas pretas e apresenta um ligeiro brilho metálico. Embora a estrutura determinada por difração de raios-X indique a presença de moléculas de I_2 discretas, a cor é remanescente de compostos de transferência de carga, e suas propriedades são diferentes daquelas dos outros sólidos moleculares.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL: SÍNTESE DOS HALOGÊNIOS E PROPRIEDADES

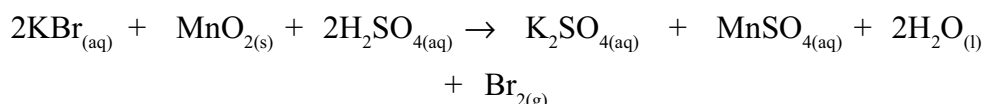
1. *Cloro* – (Trabalhar na capela!)

Adicionar, através de um funil de adição, 70 mL de HCl 6 mol/L a um erlenmeyer contendo cerca de 3g de MnO_2. Aquecer ligeiramente o sistema, sem deixar entrar em ebulição. Recolher o cloro, por desloca-

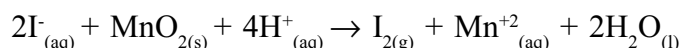
mento de ar, em 3 tubos de ensaio e em outros 3 frascos de boca larga. Antes de encerrar a produção de Cl_2, borbulhar um pouco de gás em um béquer contendo um solução de NaOH (formação de hipoclorito).

2. *Bromo* – (Trabalhar na capela!)

Coloque em uma retorta , uma mistura de 12 g de KBr e 3 g de MnO_2. Adicione 15 mL de H_2SO_4 6 mol/L e aqueça ligeiramente, controlando o andamento da reação, para que a resma não se torne violenta. Recolha o bromo em um tubo de ensaio, resfriando em banho de gelo. O bromo assim obtido deverá ser guardado para as experiências seguintes.

$$2KBr_{(aq)} + MnO_{2(s)} + 2H_2SO_{4(aq)} \rightarrow K_2SO_{4(aq)} + MnSO_{4(aq)} + 2H_2O_{(l)} + Br_{2(g)}$$

3. *Iodo*

Em um béquer, coloque 3 g de KI, 4 g de MnO_2 e 15 mL de H_2SO_4 9 mol/L. Misture bem os reagentes e aqueça com chama baixa, colocando antes, sobre o béquer um balão redondo contendo água fria. O iodo sublimará e depositar-se-á no fundo do balão. Transfira o iodo do fundo do balão para um vidro de relógio e guarde-o para as experiências seguintes.

$$2I^-_{(aq)} + MnO_{2(s)} + 4H^+_{(aq)} \rightarrow I_{2(g)} + Mn^{+2}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)}$$

4. Solubilidade

4.1. Em água

a) *Cloro*

Em dois béqueres de 50 mL, contendo o mesmo volume de água e de solução de KOH 1 mol/L, respectivamente, emborque dois tubos de ensaio cheios de cloro. Agite ocasionalmente e observe o ocorrido. Compare e explique os resultados.

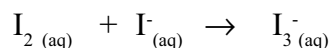
b) *Bromo*

Coloque 1-2 gotas de bromo em 5 mL de água e agite. Observe coloração avermelhada da água de bromo. Verifique o pH.

$$Br_{2(l)} + H_2O_{(l)} \rightarrow HBrO_{(aq)} + H^+_{(aq)} + Br^-_{(aq)}$$

c) *Iodo*

Agite, num tubo de ensaio, um pequeno cristal de iodo em 2 mL de água. Observe a solubilidade desse halogênio em água. Adicione, então, alguns cristais de KI sólido e observe o ocorrido.

$$I_{2\,(aq)} + I^-_{(aq)} \rightarrow I^-_{3\,(aq)}$$

4.2. Em solventes orgânicos

a) *Cloro*

Ao terceiro tubo de ensaio cheio de cloro, adicione 5 mL de água gelada. vede o frasco e, após agitação, observe a coloração amarelada da

água de cloro. Adicione, então, 5 mL de éter etílico e, após agitação, observe o ocorrido.

b) *Bromo*

Agite, em um tubo de ensaio, 2 mL água de bromo com 2 mL de éter etílico. Observe a coloração da camada etérea e explique.

c) *Iodo*

Em 3 tubos de ensaio (A, B, C), coloque 2 mL dos seguintes solventes:

A - éter de petróleo, B - éter etílico, C - álcool etílico.

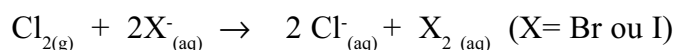
Adicione, a cada um deles, um pequeno cristal de iodo. Observe as diferentes colorações e explique o ocorrido.

5. Propriedades químicas

5.1. *Cloro*

a) Oxidação *de* Br^- e I^-

A 1 mL de água de cloro, adicione 2 gotas de KBr 1,0 mol/L. Adicione, então, 1 mL de éter de petróleo e observe. Faça a mesma experiência, usando, porém, KI 1 mol/L. Compare os resultados.

$$Cl_{2(g)} + 2X^-_{(aq)} \rightarrow 2\,Cl^-_{(aq)} + X_{2\,(aq)} \quad (X= Br\ ou\ I)$$

b) Oxidação do ferro

Aquecer, até o início de incandescência, um pouco de lã de aço, e introduzir sem soltar, em um dos frascos de cloro (com uma pequena camada de areia no fundo), vedando-o rapidamente. A reação é altamente exotérmica. Isto pode ser verificado através da forma de pequenos grânulos de ferro fundido. Adicionar um pouco de água no frasco para solubilizar o cloreto formado e identificar a presença de Fe^{3+} com SCN (tiocianato).

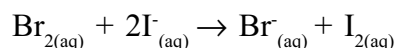
c) Oxidação do cobre metálico

Repetir a experiência, porém, usando um fio de cobre de aproximadamente 2 cm, também previamente aquecido. Adicionar um pouco de água no frasco e verificar a forma do amin complexo de cobre(II) pela adição de solução de NH_3.

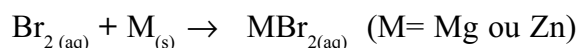
5. 2. *Bromo*

a) Oxidação de I^-

Coloque, em um tubo de ensaio, 1 mL de KI 1,0 mol/L e, em seguida, água de bromo Observe o ocorrido. Extraia com 2 mL de éter de petróleo. Observe a coloração na fase etérea.

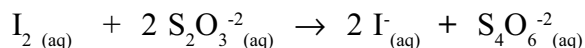
$$Br_{2(aq)} + 2I^-_{(aq)} \rightarrow Br^-_{(aq)} + I_{2(aq)}$$

b) Reação com metais

A 2 mL de água de bromo, adicione alguns pedaços de magnésio ou zinco. Observe a cor da solução.

$$Br_{2\,(aq)} + M_{(s)} \rightarrow MBr_{2(aq)} \quad (M= Mg\ ou\ Zn)$$

5.3. *Iodo*

a) Oxidação de $S_20_3^{-2}$

Em um tubo de ensaio, adicione 1 mL de solução de iodo e, em seguida, solução tiossulfato de sódio 0,1mol/L, até descoramento total da solução.

$$I_{2\ (aq)} + 2\ S_2O_3^{-2}{}_{(aq)} \rightarrow 2\ I^-_{(aq)} + S_4O_6^{-2}{}_{(aq)}$$

b) Iodeto de zinco

Misture, em um vidro de relógio seco e agrupe no centro, alguns miligramas de zinco em cristais de iodo, em quantidades iguais (1:1). Leve para a capela e, com uma pipeta, adicione uma gota, ou mais se necessário, de água. Observe a reação violenta que ocorre com intenso desprendimento de vapores voláteis. Transferir a mistura para um béquer e adicione mais 5 mL de água, filtre (a solução deve estar quase incolor) e transfira o filtrado para um vidro de relógio. Eletrólise a solução usando fios de cobre como eletrodos e uma fonte de corrente contínua (potencial igual ou superior a 5 V).

OBSERVAÇÃO: Apos as atividades experimentais responda as perguntas da auto-avaliação.

CONCLUSÃO

Como uma conseqüência das eletronegatividades elevadas e da abundância dos halogênios mais leves, seus compostos são importantes em praticamente todas as áreas da química. Os halogênios são tão reativos que são encontrados naturalmente apenas como compostos. Todos os di-halogênios (exceto At_2 radioativo) são produzidos comercialmente em grande escala, com a produção de cloro sendo a maior, seguido pela do flúor. Os elementos do grupo 18 têm sido denominados "gases inertes" ou "gases nobres". Ambos são inadequados, já que a descoberta dos fluoretos de xenônio mostrou que o xenônio não é inerte. Todos os gases nobres ocorrem na natureza.

RESUMO

Os elementos que formam o grupo 17, os halogênios, precisam somente de mais um elétron para alcançar a configuração de camada completa. Para completar o octeto de elétrons de valência no estado elementar, todos os halogênios usam dois átomos para formar moléculas diatômicas, como F_2 e I_2. Os elementos formam um grupo que apresenta variações suaves das propriedades físicas, e as propriedades químicas mostram também variações suaves, com a exceção de algumas propriedades

do flúor. Nos halogênios, exceto para o flúor e o astato altamente radioativo, os halogênios existem em estados de oxidação desde -1 a +7. O átomo de flúor pequeno e altamente eletronegativo é eficaz na oxidação de muitos elementos a estados de oxidação elevados. Os elementos dos gases nobres (Grupo 18/VIII) recebem esses nomes devido a sua reatividade muita baixa. Os elementos encontram-se na atmosfera como gases monoatômicos e suas energias de ionização são muito altos, mas decrescem de cima para baixo no grupo.

AUTO-AVALIAÇÃO

1. Discuta as equações das reações envolvidas nos experimentos.
2. Identifique as principais aplicações industriais dos gases di-halogênios.
3. Quais são as principais aplicações do flúor e do cloro?
4. O iodo é quase insolúvel em água, mas se dissolve prontamente numa solução aquosa de KI. Explique o motivo desse comportamento.
5. Você, como um futuro químico, consegue imaginar um “novo” nome para o grupo 18/VIII e seus elementos?
6. Esquematize as estruturas do XeF_2, XeF_4 e XeF_6. Dica: utilize a teoria da RPECV.

PRÓXIMA AULA

Conceitos e definições de ácidos e bases e suas reações.

REFERÊNCIAS

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química um curso universitário**. 4 ed. São Paulo, Editora Edgard Bücher LTDA, 1995.
SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry**. 2 ed. Oxford, Oxford University Press. 1994.
BARROS, H. L. C. **Química inorgânica, uma introdução**. Belo Horizonte: SEGRAC, 1995.
LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5 ed. Editora Edgard Blücher, 1997.
ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química. Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3 ed. Editora Bookman, 2006.
BRADY, J.; HUMISTON, G. E. **Química Geral.** v. I. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1986.